

Habilitationsschrift

PRINZIPIELLE WEGE FÜR DIE GEWINNUNG VON SOLARENERGIE ÜBER
GEZIELTE MODIFIZIERUNG FLUORESZIERENDER SYSTEME

Heinz Langhals

Freiburg i. Br. 1981

PRINZIPIELLE WEGE FÜR DIE GEWINNUNG VON SOLARENERGIE ÜBER

GEZIELTE MODIFIZIERUNG FLUORESZIERENDER SYSTEME

Energie wird in allen Bereichen der Technik benötigt, und es werden immer mehr neue Wege zur Gewinnung von Primärenergie gesucht. Insbesondere sind Energiequellen von Interesse, die nicht erschöpft werden können und so eine Versorgung über große Zeiträume sicherstellen. Die Solarenergie steht als Primärenergie nahezu unbegrenzt zur Verfügung, wird jedoch bisher nur wenig direkt genutzt. Der Grund ist, daß die Solarleistung (und damit die Solarenergie) zwar in großer Menge vorhanden ist, aber im Gegensatz zu anderen Primärenergiequellen über große Flächen verteilt vorliegt (das AM1-Spektrum¹⁾ liefert bei vollem Lichteinfall²⁾ ca. $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$). Die Gewinnung von Solarenergie benötigt daher völlig neue Technologien.

Für eine wirtschaftliche Nutzung der Solarenergie stört die geringe Leistungsdichte bei rein thermischer Nutzung, da die technisch erreichbaren Temperaturen für die meisten Anwendungen zu gering sind, und auch bei Energie-Wandler-Systemen, wie z.B. photovoltaische Zellen, da diese verhältnismäßig teuren Systeme großflächig angelegt werden müssen.

Wirtschaftlich arbeitende Solaranlagen benötigen daher Konzentratoren für Solarleistungsdichte, die dem eigentlichen Nutz- oder Konversionssystem vorgeschaltet sind³⁾. Bisher werden Spiegel und in geringerem Umfang Linsen verwendet, also Systeme, die eine Lichtkonzentration mit geometrischer Optik erreichen. Eine geometrische Optik⁴⁾ kann jedoch aus thermodynamischen Gründen⁵⁾ nur gerichtete, aber keine diffuse Strahlung konzentrieren.

Konzentratoren mit geometrischer Optik eignen sich daher allenfalls für Wüstenregionen mit vorwiegend direkter Sonnenstrahlung.

In den gemäßigten Breiten, in denen ein großer Teil der Sonnenstrahlung diffus ist, können Anlagen dieser Art kaum wirtschaftlich betrieben werden.

Eine Möglichkeit, auch die diffusen Anteile des Sonnenlichtes zu konzentrieren, bietet der von Garvin⁶⁾, Goetzberger und Greubel⁴⁾ entwickelte Fluoreszenz-Solarkollektor. Er besteht aus einer planparallelen Platte aus transparentem, hoch lichtbrechendem Material, z.B. Plexiglas mit $n_D^{20} \approx 1.5$, das homogen mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt ist (Abb.1). Lichtstrahlung I, die aus allen Richtungen auf die Fläche der Platte trifft, kann

(unter Lichtbrechung) in das optisch dichtere Material eindringen und wird vom homogen gelösten Farbstoff absorbiert. Das Fluoreszenzlicht $F_1 \dots F_4$ wird anschließend (statistisch) nahezu isotrop in alle Raumrichtungen ausgesandt.

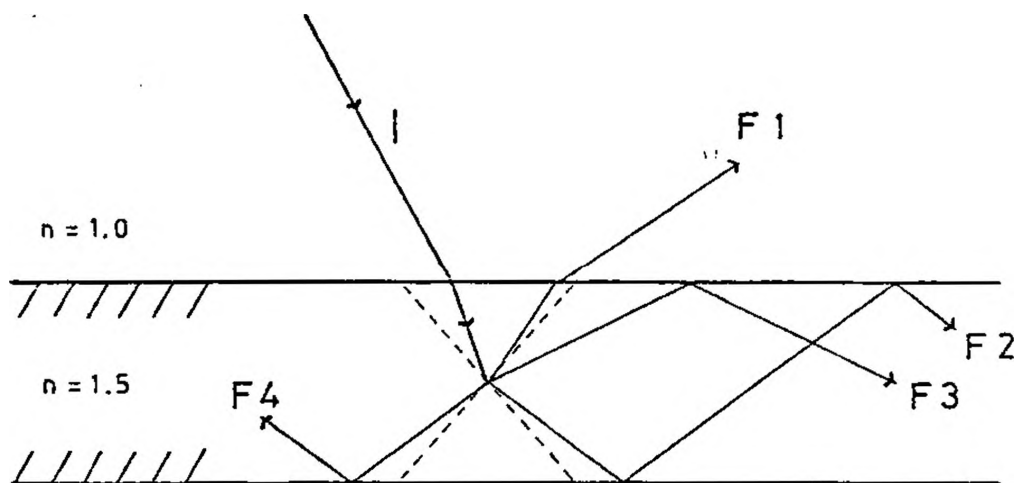


Abb.1 Wirkungsweise des Fluoreszenz-Solarkollektors

I: einfallender Lichtstrahl

$F_1 \dots F_4$: Fluoreszenzlicht

Vom emittierten Fluoreszenzlicht kann jedoch nur der geringe Teil F_1 die Platte direkt wieder verlassen, der steiler als im Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Plattenoberfläche trifft. Der überwiegende Teil des Fluoreszenzlichtes ($F_2 \dots F_4$) wird durch Totalreflexion in der Platte geführt und verläßt sie erst an der Kantenfläche wieder. Da die Fläche der Platte wesentlich größer als die Kantenfläche ist, resultiert eine Lichtkonzentration, die in der Praxis einen Faktor von 200 erreichen kann⁴⁾. Der maximal erreichbare Konzentrationsfaktor ist $\exp(h\Delta\nu/k_B T)$, worin $\Delta\nu$ die Stokessche Verschiebung des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffs ist⁵⁾.

Problemstellung

Für die Konstruktion von Fluoreszenz-Solarkollektoren werden Fluoreszenz-Farbstoffe bzw. Farbstoff-Matrix-Kombinationen mit bestimmten Eigenschaften benötigt, die von keiner bislang bekannten Substanzklasse oder Substanzkombination erfüllt werden. Für diese Problemstellung sollen Grundlagen und prinzipielle Lösungswege erarbeitet werden, die auch die Basis für andere selektiv absorbierende Solarsysteme darstellen. Die daraus resultierenden Ergebnisse sollen nicht nur auf Fluoreszenz-Solarkollektoren beschränkt sein, sondern auch in anderen Bereichen der Chemie zu Erkenntnissen führen.

Die wichtigsten Eigenschaften der benötigten Fluoreszenzfarbstoffe lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen⁷⁾:

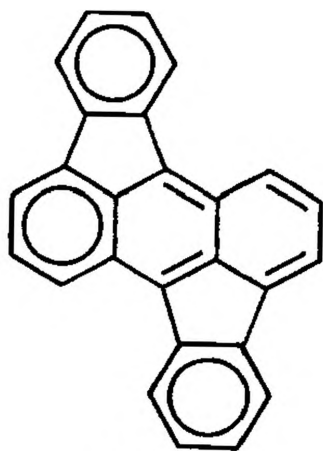
1. Homogene Löslichkeit in organischer Matrix;
2. Sehr hohe Lichtechtheit (Photostabilität);
3. Fluoreszenzquantenausbeuten von nahezu 100%;
4. Verschiedene Farbstoffe mit Absorptionen in allen Bereichen der sichtbaren bis nahen IR-Strahlung;
5. Geringe Überlappung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum.

Die Teilprobleme 1 - 5 werden im folgenden einzeln behandelt.

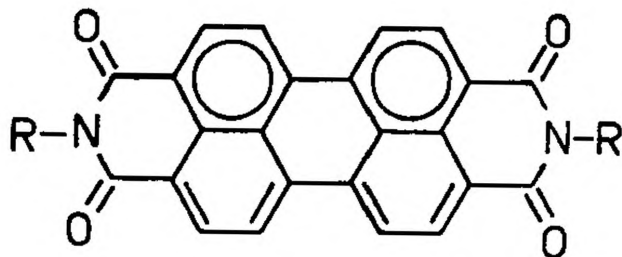
1. Löslichkeit

Die Löslichkeit aromatischer Systeme in organischen Lösungsmitteln nimmt bekanntlich mit steigender Zahl verknüpfter Ringsysteme ab⁸⁾, und bei genügender Anzahl der Ringe sind solche Systeme schließlich in üblichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur völlig unlöslich. Aromatische, polycyclische Systeme werden jedoch als Chromophore für die Absorption im langwellig sichtbaren oder nahen IR-Bereich benötigt. In der Färbetechnik können solche Farbstoffe in den meisten Fällen als Pigmente eingesetzt werden^{9,10)} (z.B. die Indanthrenfarbstoffe in der Textilfärberei), bei denen die Schwerlöslichkeit ein erwünschter Nebeneffekt ist. Im Fluoreszenzkollektor bilden Pigmentteilchen jedoch Streuzentren, die den Wirkungsgrad des Systems erniedrigen. Bei dieser Anwendung ist daher für alle Farbstoffe homogene Löslichkeit Bedingung.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über Fluoreszenz-Farbstoffe für Solarkollektoren wurde gefunden¹¹⁾, daß bei Substitution eines aromatischen Systems mit tert-Butylgruppen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln allgemein erheblich erhöht wird (siehe auch Lit.¹²⁾). Dieses Prinzip ist bei Farbstoffen sehr unterschiedlicher Struktur mit Erfolg angewendet worden, z.B. bei Rubicenderivaten 1^{11,13)} oder Perylenfarbstoffen 2^{11,14)} (siehe weiter unten). Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine tert-Butylgruppe erhöht die Löslichkeit um einen Faktor von ca.10. Dies gilt für Alkohole (Methanol), aromatische Lösungsmittel (Toluol) und aliphatische Kohlenwasserstoffe (n-Hexan) und wurde eingehend an Rubicenderivaten mit Hilfe der UV/VIS-Absorption gesättigter Lösungen untersucht¹³⁾.



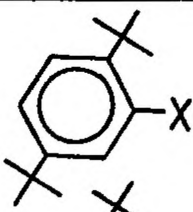
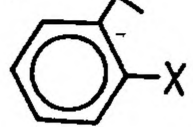
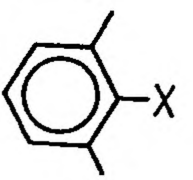
1



2

Der Grundkörper 1 ist in Alkoholen und Alkanen sehr schwer löslich und in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol schwerlöslich. Durch Einführen von 1, 2 und 4 tert-Butylgruppen wird die Löslichkeit successive erhöht (beim Di-tert-butylrubicen 1a ist die Substitution in 5- und 13-Stellung durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt¹⁵⁾) und erreicht beim Tetra-tert-butylrubicen eine Löslichkeitssteigerung in Toluol um einen Faktor von ca. 10^4 . Es hat auch aufgrund von Messungen der Lösungsenthalpie den Anschein, als wenn die Einführung der ersten tert-Butylgruppe einen größeren Einfluß ausübt als die der folgenden¹³⁾. Die Einführung von tert-Butylgruppen ist besonders vorteilhaft, da sie die Photostabilität von Farbstoffen im allgemeinen nicht nachteilig beeinflusst, wie dies am Beispiel von Perylenfarbstoffen 2 gezeigt werden kann (s.Tab.1).

Tab.1 Beispiele für dargestellte Perylenfarbstoffe 2^{a)}

Rest R in <u>2</u> ^{b)}	Quantenausbeute ^{d)}	Photostabilität ^{d)}
	1.00	1.9
	0.94	2.9
	0.98	≅1

a) Weitere Beispiele siehe Lit.^{14,16)}

b) X=Perylenrest siehe Formel 2

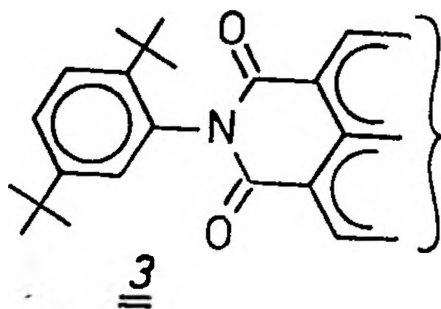
c) Quantenausbeute der Fluoreszenz in DMF

d) Relative Photostabilitäten, siehe auch Lit.^{14,16)}

Außerdem ist vorteilhaft, daß sie das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum kaum verändern und die Fluoreszenzquantenausbeute meist sogar (geringfügig) erhöhen (s.Tab.1). Sie können oft problemlos durch elektrophile oder nucleophile Substitution in den Farbstoff selbst oder dessen Vorstufen eingeführt werden¹⁶⁾.

2. Photostabilität

Damit Solarkollektoren wirtschaftlich eingesetzt werden können, sollten sie eine Lebensdauer von minimal 5 - 20 Jahren haben. Unter vereinfachenden Annahmen und Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften des Fluoreszenz-Kollektor-Systems kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe und Lebensdauer des Systems hergestellt werden¹⁷⁾. Die Quantenausbeuten für Photobleichreaktionen dürfen nicht größer als 10^{-8} bis 10^{-9} sein (s.Abb.2). Außerdem dürfen Photolyseprodukte die Fluoreszenz nicht löschen. Farbstoffsysteme, die diese Bedingungen erfüllen, sind durch Kombination von sehr photostabilen Chromophoren mit sehr photostabilen auxochromen Gruppen erhalten worden¹⁴⁾. Als Grundlage dienten die Erfahrungen, die von der Herstellung stabiler Küpenfarbstoffe vorliegen. So ist z.B. bekannt, daß sich das Perylen-Grundgerüst besonders für die Bildung photostabiler Farbstoffe eignet. Auf dieser Basis sind z.B. Perylenfarbstoffe 2 synthetisiert worden¹⁴⁾, die den Anforderungen für Fluoreszenz-Kollektoren einigermaßen gerecht werden. Um eine genügende Löslichkeit in organischer Matrix zu erhalten, ist R bevorzugt ein mit tert-Butylgruppen substituierter Phenylrest^{11,14)} (s.a.Tab.1). Als günstiger Kompromiß zwischen Quantenausbeute, Photostabilität und Löslichkeit hat sich ein Farbstoff mit der Substitution gemäß 3 herausgestellt.



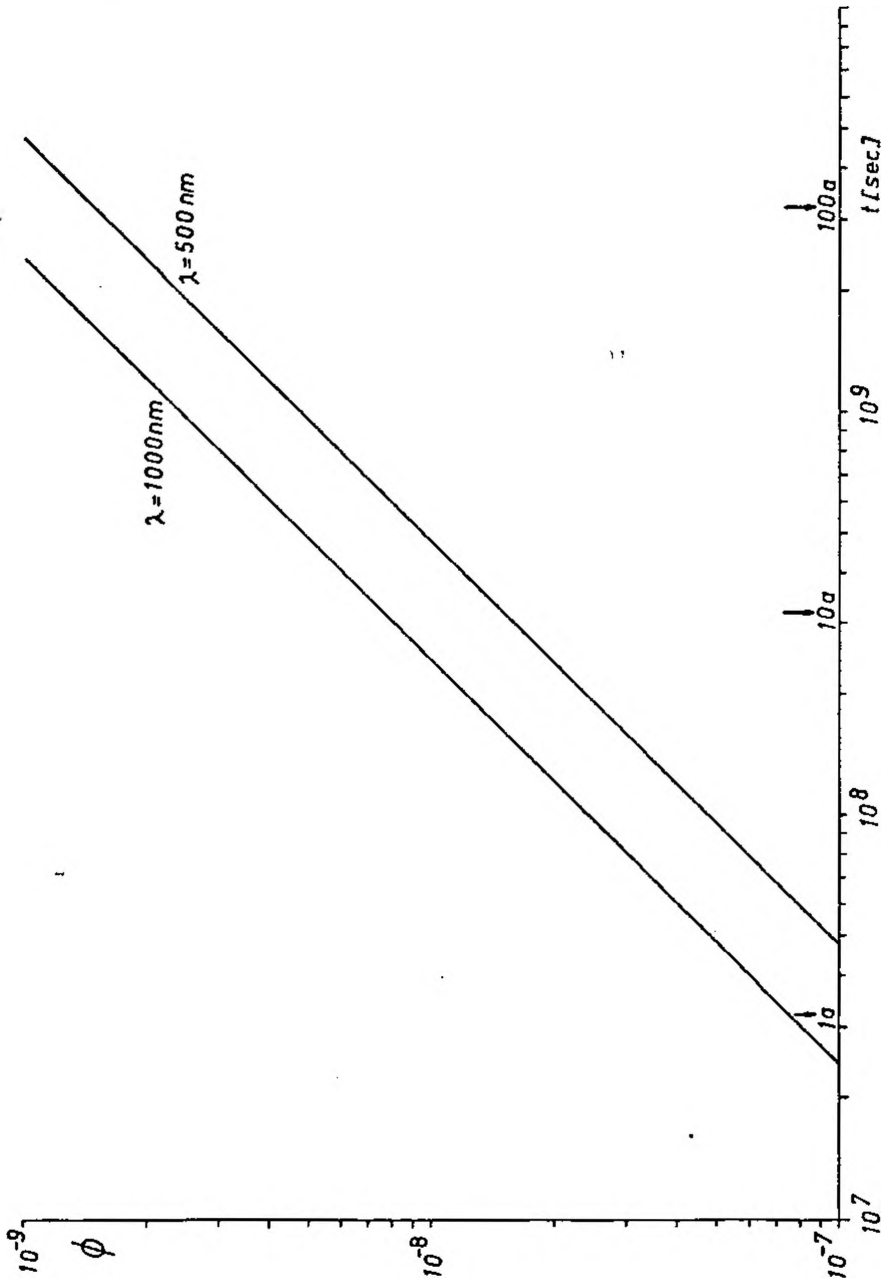


Abb.2 Zusammenhang zwischen Lebensdauer von Solarkollektoren und Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe. Die Geraden beziehen sich auf mittlere Absorptionswellenlängen von 500 bzw. 1000 nm.

Eine Schlüsselstellung bei Photobleichreaktionen scheint dem Singulett-Sauerstoff zuzukommen, der den Chromophor in gewissen Fällen durch Diels-Alder-analoge oder En-Reaktionen zerstören kann. Der Singulett-Sauerstoff wird vom Farbstoff selbst über dessen T_1 -Zustand durch Sensibilisierung gebildet¹⁸⁾. Um nun den Farbstoff gegen seine Bleichwirkung zu schützen, können Singulett-Sauerstoff-Quencher wie z.B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan¹⁹⁾ eingesetzt werden. Eingehend wurde dies am Beispiel des Farbstoffs

Rubren untersucht. Die dort beobachteten Ergebnisse ließen sich auf andere Farbstoffe, z.B. Benzo[c]cinnolin, übertragen. Seine Photostabilität wurde durch 2.5proz. Zusatz von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu Plexiglas verdoppelt. Um den Schutz vor Singulett-Sauerstoff zu optimieren, könnte man daran denken, den Quencher direkt an das Farbstoffmolekül zu fixieren.

Um die Photostabilität von extrem photostabilen Farbstoffen in kurzer Zeit auszutesten, ist ein Bestrahlungssystem entwickelt worden, mit dem großflächig Proben mit mehr als 100 Sonnenintensitäten an sichtbarem Licht bestrahlt werden können. Die mit dieser Anordnung bestimmten Photostabilitäten lassen sich mit Werten aus Langzeitversuchen unter natürlicher Sonnenbestrahlung korrelieren. Modelle von Solarkollektoren aus Plexiglas sind ebenfalls praktisch erprobt worden. Die Kollektoren wurden dabei nach drei verschiedenen Verfahren eingefärbt:

1. Mischung mit Plexiglasgranulat und Aufschmelzen

(ausgeführt von der Firma Röhm in Zusammenarbeit mit dem IAF Freiburg)

2. Mischung mit Monomerem und anschließende Polymerisation und

3. Eindiffusion des Farbstoffs in fertige Plexiglasplatten.

Das letztgenannte Verfahren besitzt den Vorteil, daß für verschiedene Farbstoffe ein und derselbe fertige Plexiglasträger verwendet werden kann und daß das Neubeladen von ausgebleichenen Kollektoren möglich ist.

3. Quantenausbeute

Über den Zusammenhang Struktur - Fluoreszenzquantenausbeute ist noch wenig bekannt. Die wichtigsten Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz sind strahlungslose Desaktivierung und intersystem crossing zum Triplett-Zustand²⁰⁾.

Um strahlungslose Desaktivierungen über Prädissoziation²⁰⁾ zu vermeiden, sollten die Farbstoffe keine Gruppen mit schwachen Bindungen wie Nitro- oder Methoxygruppen enthalten. Weitere

Desaktivierungsmöglichkeiten, die vermieden werden sollten, werden durch konformativ labile Gruppen hereingebracht oder durch Gruppen, die über eine Protonenverschiebung die Anregungsenergie aufzehren. Um das intersystem crossing gering zu halten, sollte der Farbstoff keine Schweratome wie z.B. Brom enthalten. Weiterhin sollte bei Anregung bzw. Fluoreszenz kein Überlappungsverbot vorliegen (günstig ist im allgemeinen eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung). Es hat sich erwiesen, daß der Reinheitsgrad der Farbstoffe von besonderer Bedeutung ist, da Verunreinigungen von der Synthese her zuweilen sehr effiziente Fluoreszenzlöcher sein können. Ein Beispiel dafür ist Benzo[c]cinnolin. Unter Berücksichtigung dieser Ausführungen sind Farbstoffe mit Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 100% erhalten worden^{14,16)} (s.a.Tab.1).

4. Absorption im langwellig sichtbaren bis nahen IR-Bereich

Für die Bereiche kürzerer Wellenlängen sind bereits Farbstoffe erhalten worden, die einigen Anforderungen einigermaßen gerecht werden. Probleme bereiten zur Zeit der langwellig sichtbare und der IR-Bereich. Es ist bisher nicht gelungen, photostabile Farbstoffe zu erhalten, die im IR-Bereich mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren. Man hofft, von Küpenfarbstoffen ausgehend, Fluoreszenzfarbstoffe mit entsprechenden Eigenschaften zu erhalten.

5. Minimale Überlappung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum

Im Solarkollektor wird das Fluoreszenzlicht zur Sammlung über größere Strecken geführt. Bei einem praktischen Betrieb rechnet man mit mittleren Laufstrecken zwischen 1 und 5 m⁴⁾, bei denen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz auch in spektralen Bereichen mit verhältnismäßig geringen Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs fast vollständige Lichtabsorption erfolgt. Insbesondere werden die kurzwelligen Anteile des Fluoreszenzlichtes vom langwelligen Ausläufer des Absorptionsspektrums erfaßt. Eine Reabsorption des Fluoreszenzlichtes führt jedoch zu Lichtverlusten⁴⁾; daher werden für den Betrieb des Fluoreszenz-Solkollektors Farbstoffe benötigt, bei denen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum möglichst gut spektral getrennt sind (minimale Überlappung). Dieses zentrale Problem wurde daher ausführlich bearbeitet und wird im folgenden behandelt.

Die Stokessche Verschiebung stellt nur ein verhältnismäßig grobes Maß für die spektrale Trennung der Farbstoffe dar, da sie der Bandenform nicht Rechnung trägt. Zur quantitativen Beschreibung der Überlappung ist ein mathematisches Modell entwickelt worden²¹⁾, das das Überlappungsintegral der Spektren explizit ausdrückt. Es ist davon ausgegangen worden, daß sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzspektrum als Summe von Gaußfunktionen dargestellt werden kann und daß dies mit großer Genauigkeit für die längstwellige Teilbande des Absorptionsspektrums und die kürzestwellige Bande des Fluoreszenzspektrums (O-O-Übergänge) gilt. Diese Annahme konnte durch eine genaue Analyse der spektralen Flanken bei Farbstoffen bestätigt werden²¹⁾. Unter den genannten Voraussetzungen wurde zum einen ein Verfahren entwickelt, auch auf rein graphischem Wege die Varianzen z.B. der O-O-Übergänge zu bestimmen, und zum anderen das Überlappungsintegral S in geschlossener Form dargestellt, das sich aus einem exponentiellen und einem präexponentiellen Faktor zusammensetzt.

Der präexponentielle Faktor, der im wesentlichen einen Amplitudenfaktor und das harmonische Mittel der σ^2 -Werte von Absorption und Fluoreszenz enthält, geht nur linear in den numerischen Wert von S ein. Sein Einfluß auf S ist verhältnismäßig gering. Für den wichtigsten Anteil, den Exponentialfaktor, kann eine charakteristische Größe, die Trennzahl Tz, in Gleichung (1) angegeben werden, worin ST die Wellenzahldifferenz der O-O-Übergänge in Absorption und Fluoreszenz bedeutet.

$$Tz = \exp \left(\frac{ST^2}{2(\sigma_A^2 + \sigma_F^2)} \right) \quad (1)$$

σ_A und σ_F sind die Varianzen dieser Banden in Absorption und Fluoreszenz. Tz kann als dimensionslose Zahl Werte von 1 bis $+\infty$ annehmen und wächst mit steigender Trennung (sinkendem S).

Für den Fluoreszenzkollektor sollten die Werte von Tz größer als 30 (besser 150) sein. Hiermit ist eine wichtige Kenngröße für die Beurteilung der Brauchbarkeit der Farbstoffe für Solarkollektoren definiert.

Mechanistische Möglichkeiten, eine spektrale Trennung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zu erreichen, lassen sich anschaulich mit Hilfe des Jablonski-Diagramms nach Abb.3 erklären, in dem die Absorption als Übergang zwischen S_0 - und S_1 -Zuständen und die Fluoreszenz entsprechend zwischen S_1 - und S_0 -Zuständen dargestellt ist.

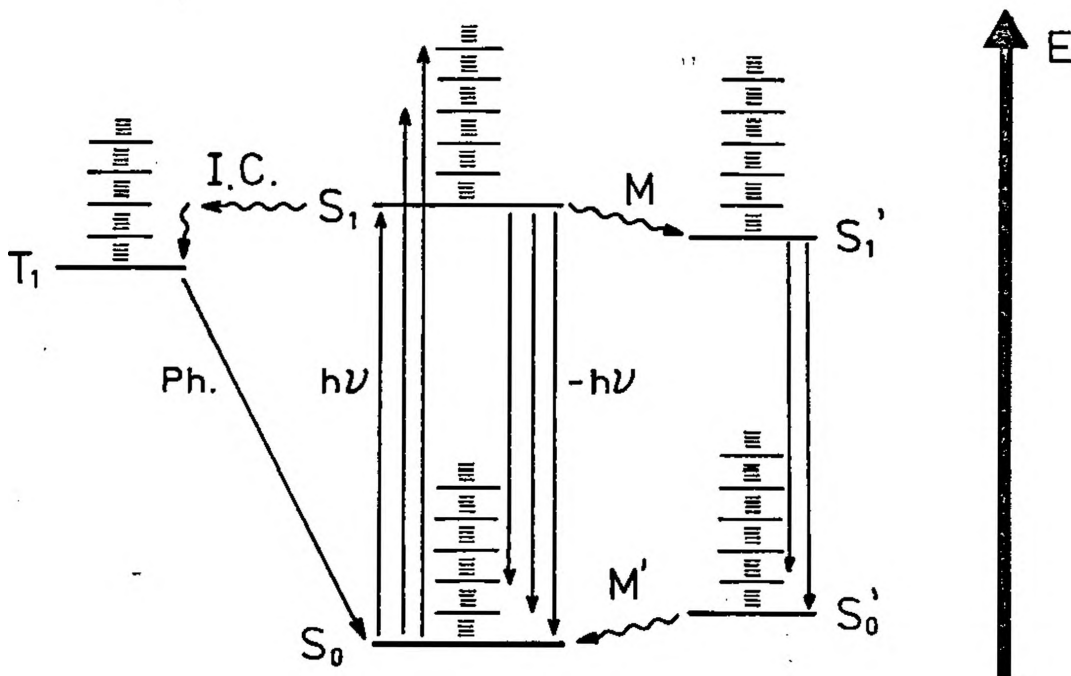


Abb.3 Jablonski-Diagramm für Absorption und Fluoreszenz. M,M': Modifizierung des Farbstoffs.

Wie aus Abb.3 zu ersehen ist, sind der längstwellige Absorptions- und kürzestwellige Fluoreszenzübergang, die O-O-Übergänge, energiegleich. Das hat das bekannte Phänomen der spektralen Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zur Folge und basiert also auf den Eigenschaften des Termschemas²⁰⁾.

Um diese spektrale Überlappung zu verringern, muß der angeregte Zustand modifiziert werden (siehe M in Abb.3), d.h. es muß irgendeine Reaktion mit ihm ausgeführt werden, die zu einer Energie-Erniedrigung führt. Der modifizierte Zustand S_1' kann dann strahlend in den modifizierten Grundzustand S_0' übergehen. Da beim Fluoreszenzkollektor der verwendete Farbstoff nicht verbraucht werden darf, kommen nur Prozesse in Betracht, bei denen schließlich der Grundzustand S_0 wieder erreicht wird, als Kreisprozess:

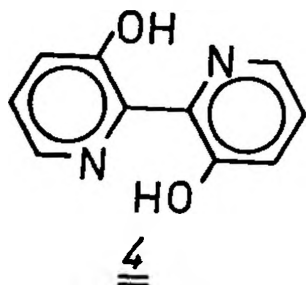
1. Anregung durch Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$)
2. Modifizierung M unter Energie-Erniedrigung ($S_1 \rightarrow S_1'$)
3. Fluoreszenz ($S_1' \rightarrow S_0'$)
4. Modifizierung M' zum Grundzustand ($S_0' \rightarrow S_0$)

Für die Modifizierung M kommen Prozesse in Frage, die innerhalb eines bestimmten Zeitfensters liegen. Die optische Anregung von S_0 erfolgt in Zeiten von ca. 10^{-15} sec²⁰⁾. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes S_1 liegt in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-7} sec. Die Modifizierung darf daher nicht schneller als in 10^{-15} sec erfolgen, muß jedoch innerhalb von 10^{-9} sec abgeschlossen sein. Der günstige Zeitbereich entspricht in etwa der Dauer einer Molekülschwingung, also den Zeiten von Kernbewegungen. Als wichtige Modifizierungsmechanismen kommen daher schnelle chemische Reaktionen oder schnelle Relaxationsmechanismen in Frage, z.B.

1. Excimerenbildung
2. Veränderung von Konformationen
3. Protonenübertragungsreaktionen
4. Relaxationsreaktionen der Solvathülle.

Von diesen sind die Mechanismen 3 und 4 für die Erzielung einer großen Stokes-Verschiebung am aussichtsreichsten und wurden daher primär bearbeitet. Ein Beispiel für 3 ist der Förster-Mechanismus,²²⁾ der bei fluoreszierenden Systemen beobachtet werden kann, die OH- oder NH-Gruppen tragen, sofern die Acidität im angeregten Zustand wesentlich größer als im Grundzustand ist. Unter bestimmten Bedingungen kann erreicht werden, daß der protonierte Grundzustand S_0 absorbiert und der deprotonierte Zustand S_1' fluoresziert. Ein bekanntes Beispiel für Farbstoffe, die nach dem Förster-Mechanismus fluoreszieren, ist das Hydroxypyrentri-

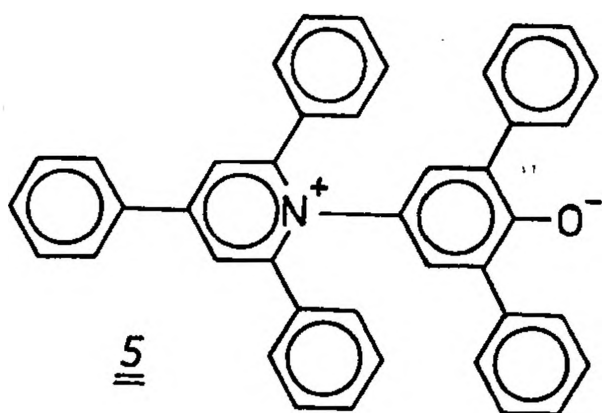
sulfonat²²⁾. Z.Zt. werden Bis-hydroxybipyridyle, bei denen die Protonenübertragung intramolekular erfolgen kann, auf ihre Verwendbarkeit für den Fluoreszenz-Solarkollektor untersucht. Der Grundkörper, Farbstoff 4, wurde freundlicherweise



von Prof. Witzel, Universität Münster, zur Verfügung gestellt. Nachteilig ist jedoch, daß durch das Lösen und Knüpfen von Bindungen das Farbstoffsystem verhältnismäßig stark beansprucht wird und Nebenreaktionen auftreten können, die zu dessen Zerstörung führen, Bekannt ist z.B. die geringe Photostabilität von Hydroxypyrentrisulfonat²³⁾. Günstiger ist daher der Mechanismus 4, der die Konstitution des Farbstoffs während des gesamten Kreisprozesses unverändert läßt. Er kann bei Fluoreszenzfarbstoffen erfolgen, bei denen sich das Dipolmoment durch die optische Anregung in Richtung oder Größe ändert. Die Modifizierung M ist in diesen Fällen eine Relaxation der Solvathülle, die sich dem veränderten Dipol nach Anregung anpassen muß. Nach Fluoreszenz muß ebenfalls Relaxation (M') erfolgen, da nun das Dipolmoment des Farbstoffs den ursprünglichen Wert zurück erhält. Die Modifizierung in polaren Medien kann wesentlich effizienter erfolgen als in weniger polaren. Für eine gute spektrale Trennung wird daher ein polares Medium benötigt. Mechanismus 4 führt deshalb zur grundsätzlichen Fragestellung, wie die Polarität eines Mediums definiert ist und wie sie beeinflusst werden kann.

Die Polarität eines Mediums und speziell von Flüssigkeiten ist seit langer Zeit von Interesse²⁴⁾. Makroskopische physikalische Größen wie der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante stellen für die Beschreibung von Solvationen nur verhältnismäßig grobe Polaritätsmaße dar²⁴⁾. (So hat z.B. Formamid mit $\epsilon=110$ eine erheblich größere Dielektrizitätskonstante als Wasser - $\epsilon=80$ -, ist jedoch als Medium bei chemischen Reaktionen deutlich weniger polar).

Ein wichtiger Fortschritt gelang mit der Aufstellung empirischer Polaritätsskalen, die ein Polaritätsmaß direkt aus einem lösungsmittelabhängigen Prozess ableiten. Bekannte Skalen dieser Art sind z.B. die Winsteinsche Y-Skala²⁵⁾, die die Geschwindigkeitskonstante der Solvolysereaktion von tert-Butylchlorid als Polaritätssonde verwendet, und die $E_T(30)$ -Skala²⁶⁾, deren Basis die starke Solvatochromie des Pyridiniumphenolats 5 bildet.



Die $E_T(30)$ -Werte sind die molaren Anregungsenergien der Solvatochromiebande von 5 in dem zu untersuchenden Lösungsmittel und werden aus λ_{\max} dieser Bande mit Hilfe von Gl.(2) berechnet.

$$E_T(30) = 28590[\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}] / \lambda_{\max} \quad (2)$$

Für die nachfolgenden Untersuchungen ist wichtig, daß die überwiegende Zahl der empirischen Polaritätsskalen in linearer Korrelation miteinander stehen^{24,27,28)}. Daraus ist zu folgern, daß ein für chemische Probleme allgemein gültiges, aber bisher nur empirisch faßbares Polaritätsmaß besteht und daß z.B. die $E_T(30)$ -Skala Polaritätseffekte repräsentativ widerspiegelt. Da Plexiglas (Polymethylmethacrylat) z.Zt. die günstigste Matrix für den Fluoreszenzfarbstoff darstellt⁴⁾, muß es als Medium derartig modifiziert werden, daß es als möglichst polare Umgebung auf den gelösten Farbstoff wirkt. Dies darf jedoch nicht auf Kosten seiner günstigen optischen Eigenschaften geschehen. Die Polaritätserhöhung kann durch einen niedermolekularen, polaren Zusatz oder durch Copolymerisation mit einer polareren Komponente

erzielt werden. Um aber die Eigenschaften von Plexiglas im wesentlichen noch zu erhalten, sollte ein derartiger Zusatz bereits in geringen Anteilen stark wirksam sein. Copolymerisationsversuche z.B. mit dem Methacrylsäure-2-hydroxyethylester ergaben zwar eine deutliche Polaritätserhöhung des Polymeren (z.B. eine Verbesserung der Löslichkeit von organischen Salzen), jedoch verschlechterten sich die optischen Eigenschaften (auch bei einem verhältnismäßig geringen polaren Anteil) erheblich. Daher wurde versucht, die Polaritätserhöhung durch niedermolekulare polare Zusätze zu erreichen, denn sie lassen sich, wie man weiß, in polymere Matrices einlagern (z.B. Weichmacher).

Dieses Problem führt so zur Fragestellung, wie sich die Polarität eines Gemisches mit dessen Zusammensetzung ändert.

Wichtig wäre insbesondere eine Gleichung mit nur wenigen Parametern, die diesen Zusammenhang quantitativ beschreibt. In der Literatur sind bei Auftragung der Polarität eines binären Gemisches (z.B. als $E_T(30)$ -Skala²⁹⁾) gegen die Zusammensetzung des Gemisches (z.B. in Vol.% der polareren Komponente) in der überwiegenden Zahl der Fälle nicht, wie zunächst erwartet, Geraden²⁹⁻³¹⁾, sondern gekrümmte Kurven erhalten worden. (Für eine Übersicht über die Arbeiten siehe Lit.^{29,32)}).

Trägt man hingegen wie in Abb.4 die $E_T(30)$ -Werte gegen $\ln c_p$ auf, c_p ist die molare Konzentration der polareren Komponente, so erhält man eine Kurve, die einen linearen Abschnitt aufweist³³⁾. Bei kleinen Konzentrationen an c_p weichen die Polaritätswerte von der Geraden ab und streben für $c_p \rightarrow 0$ gegen den $E_T(30)$ -Wert der reinen, unpolareren Komponente. Für die folgenden Ausführungen ist entscheidend, daß es gelungen ist, die gesamte Kurve mit Hilfe von Gleichung (3), einer Zwei-Parameter-Gleichung, in geschlossener Form darzustellen³³⁾ (s.Abb.5).

$$P_G = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^O \quad (3)$$

P_G ist der Polaritätswert der Mischung (für Farbstoff 5 gilt $P_G = E_T(30)$) und P_G^O der P_G -Wert der reinen weniger polaren Komponente (die Komponente z.B. mit dem kleineren $E_T(30)$ -Wert als Reinsubstanz). c_p ist die molare Konzentration der stärker polaren Komponente.

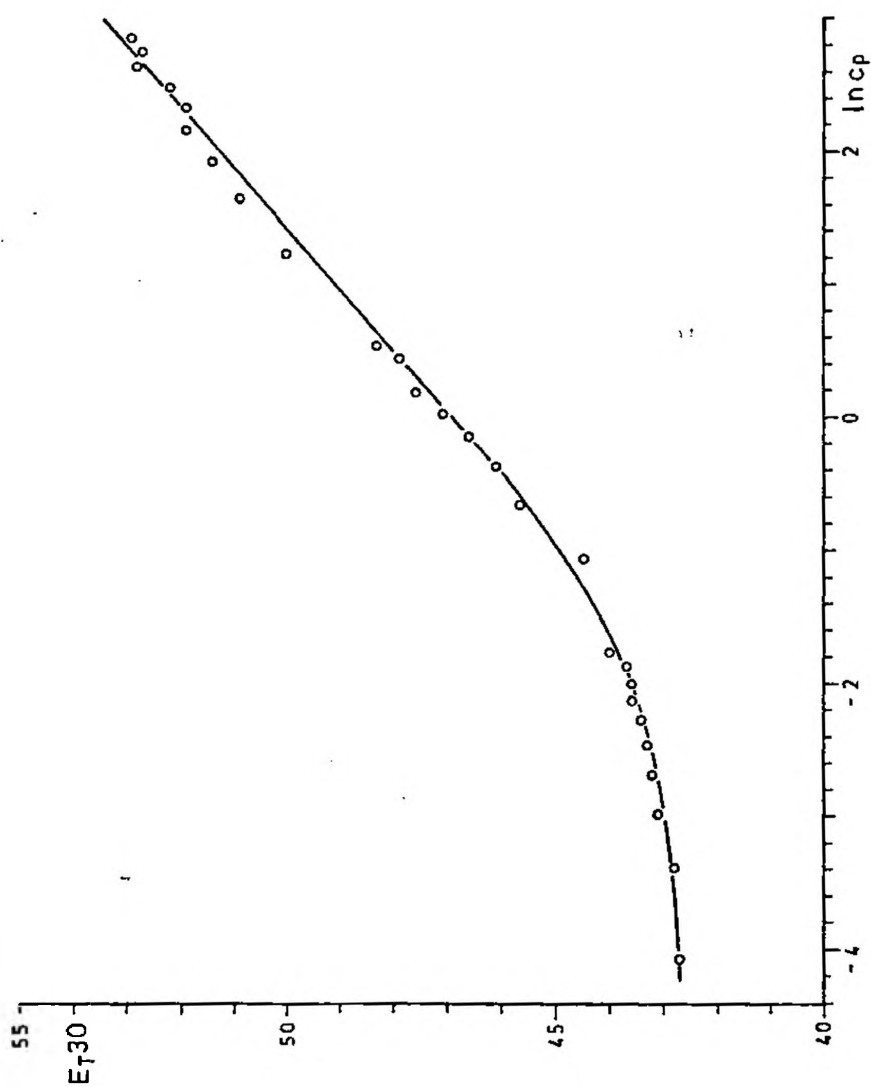


Abb. 4 Zusammenhang zwischen $E_T(30)$ und $\ln c_p$
für das Gemisch Methanol/Dioxan; c_p ;
Konzentration an Methanol in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

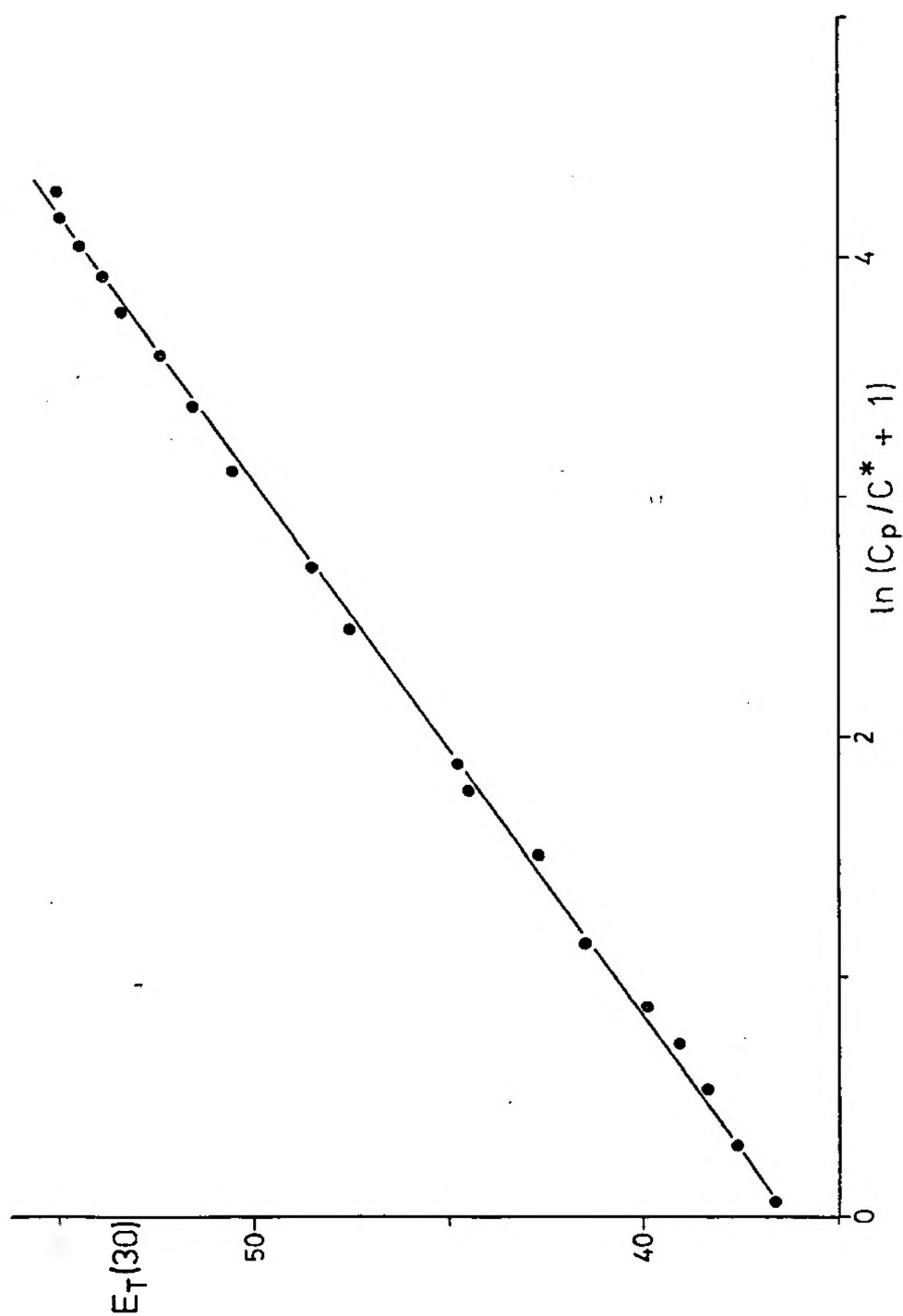


Abb.5 Zusammenhang zwischen $E_T(30)$ und $\ln(c_p/c^* + 1)$
für das Gemisch Methanol/Dioxan

E_D (Energiedurchgriff) und c^* (Erscheinungskonzentration) sind die Parameter der Gleichung. Ihre Bedeutung geht aus einer Grenzwertbetrachtung an Gl.(3) hervor. Für kleine c_p -Werte kann Gl.(3) in einer Taylor-Reihe entwickelt werden. Bricht man wie üblich nach dem zweiten Glied ab, so ergibt sich Gl.(4). Es resultiert

$$P_G = \frac{E_D}{c^*} \cdot c_p + P_G^0 \quad c_p \ll c^* \quad (4)$$

ein linearer Zusammenhang zwischen P_G und c_p . Bei großen Werten für c_p gilt $(c_p / c^* + 1) \approx c_p / c^*$ und es folgt Gl.(5), die den beobachteten linearen Abschnitt der Kurve in Abb.4 mathematisch beschreibt.

$$P_G = E_D \cdot \ln c_p + (P_G^0 - E_D \cdot \ln c^*) \quad c_p \gg c^* \quad (5)$$

Mit Hilfe von Gl.(4) und (5) ist nun die Bedeutung von c^* zu verstehen: Für $c_p \ll c^*$ sind die Polaritätsanteile der beiden Komponenten annähernd additiv. Sie wirken damit in erster Näherung unabhängig voneinander auf die Polaritätsskala. Für größere Werte c_p gilt dies nicht mehr. Eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten tritt nach Gl.(3) in Erscheinung. E_D ist hier anschaulich die Empfindlichkeit, mit der die Polaritätsskala auf den Zusatz der polareren Komponente anspricht und c^* grenzt die beiden genannten Bereiche voneinander ab. Gl.(3) stellt nicht nur für den Farbstoff 5 eine quantitative Beschreibung der Polaritäten in Abhängigkeit der Zusammensetzung binärer Gemische dar, sondern umfaßt alle bisher in diesem Zusammenhang untersuchten Polaritätsskalen³³⁻³⁷⁾ (z.Zt. sind es 10). Insbesondere ist ihre Gültigkeit bei der Winstein-Skala hervorzuheben, deren Basis wie oben erwähnt reaktionskinetische Messungen und nicht spektroskopische Daten sind (s.Abb.6). Dabei ist anzunehmen, daß es sich bei Gl.(3) um ein Polaritäts-Phänomen und nicht um eine Besonderheit solvatochromer Systeme handelt.

Die Anzahl und Verschiedenartigkeit der untersuchten binären Gemische (z.Zt. sind es etwa 50³³⁻³⁹⁾) läßt darüberhinaus eine weitgehende Gültigkeit von Gl.(3) bei binären Systemen erwarten.

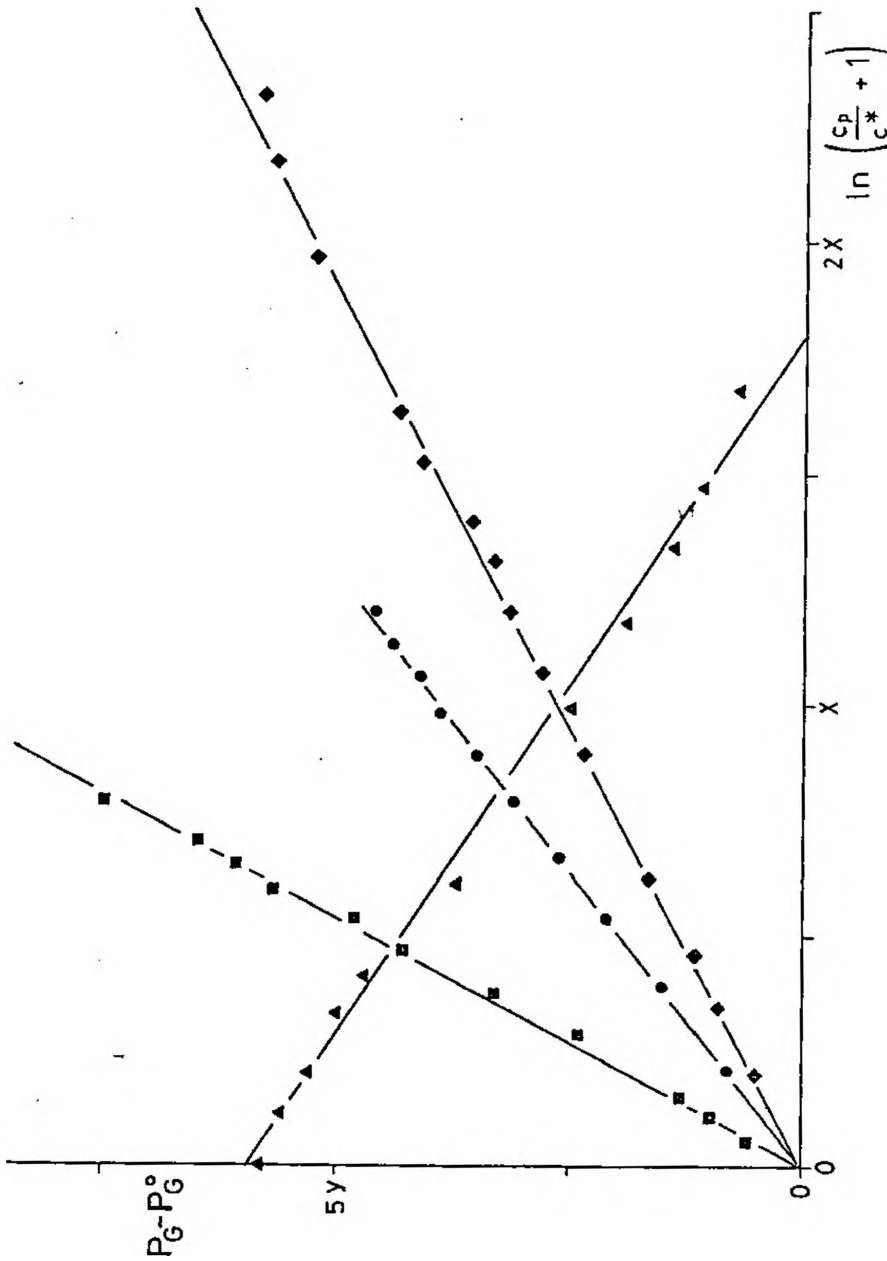


Abb.6 Linearer Zusammenhang zwischen P_G und $\ln(c_P/c^* + 1)$ für verschiedene Polaritätsskalen (Gl.(3))

- ◆ $E_T(30)$ Methanol - Aceton; $x=2, y=2$
- Y Wasser - Methanol; $x=1, y=1$
- Z Methanol - Aceton; $x=2, y=1$
- ▲ π_1^* Ethanol - n-Heptan; $x=1, y=1$,
Ordinate $P_G - P_G^0 + 5.9$

Der gefundene quantitative Zusammenhang ist infolgedessen sehr breit anwendbar. Beispielsweise ist es mit Gl.(3) möglich, Wasser in organischen Lösungsmitteln über einen Schnelltest exakt zu bestimmen^{38,40)}. Dabei entfällt die Aufnahme von gekrümmten Eichkurven^{31,41)}, was bisher ein Handicap für den Einsatz solvatochromer Systeme für eine Wasserbestimmung darstellte.

Darüberhinaus läßt sich das Verfahren auf eine Bestimmung der Zusammensetzung binärer Gemische verallgemeinern^{39,42)}.

Auch das bisher nicht verstandene Phänomen, warum bei den reinen Lösungsmitteln die empirischen Polaritätsskalen in guter linearer Korrelation miteinander stehen, während bei Gemischen häufig größere Abweichungen auftreten²⁹⁾, findet nun auf der Basis von Gl.(3) eine befriedigende Erklärung^{33,34)}.

Eine lineare Korrelation der Polaritätsskalen steht zu erwarten, wenn jeweils die Beiträge beider Komponenten zur Gesamtpolarität additiv sind. Dieser Fall ist nur dann über den gesamten Konzentrationsbereich realisiert, wenn c_p max, die Konzentration der reinen polareren Komponente (wesentlich) kleiner als c^* ist (vgl. Gl.(5)). Ist jedoch c_p max im Verhältnis zu c^* größer, wird dieser Zusammenhang nichtlinear, und mit Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen muß gerechnet werden.

Über den quantitativen Zusammenhang zwischen Polarität und Zusammensetzung eines Gemisches (Gl.(3)) sind in einigen Fällen Besonderheiten im Polaritätsverhalten erkannt worden, die im folgenden kurz beschrieben werden. Bei einigen Gemischen, z.B. Ethanol mit Wasser (Abb.7) wird die Ausbildung zweier verschiedener Gültigkeitsbereiche von Gl.(3) beobachtet³⁴⁾ (Doppelgeraden): für $c_p < c_k$ (c_k =kritische Konzentration) wird normales Verhalten nach Gl.(3) beobachtet. Für $c_p > c_k$ geht die Funktion jedoch in eine weitere analoge über, die aber andere E_D - und c^* -Werte besitzt. Der Übergang bei c_k ist sehr abrupt und stellt einen Knick in der Gesamtfunktion dar (Unstetigkeitsstelle in der ersten Ableitung). Dieser Sachverhalt, der bei verschiedenartigen Polaritätsskalen, auch bei der Winstein-Skala, auftritt und demnach als Eigenschaft des Mediums betrachtet werden muß, könnte mit einer Veränderung der Solvensstruktur in Zusammenhang stehen. Beispielsweise wird dem 1,4-Dioxan die Eigenschaft eines "solvent structure breakes" ⁴³⁾ zugeschrieben. - Gerade beim Gemisch Dioxan-Wasser ist aber das Phänomen der Doppelgeraden besonders ausgeprägt. -

Bemerkenswerter noch ist das Verhalten von Mischungen von z.B. 1-Butanol mit Nitromethan³⁵⁾. Trägt man bei ihnen die Polari-

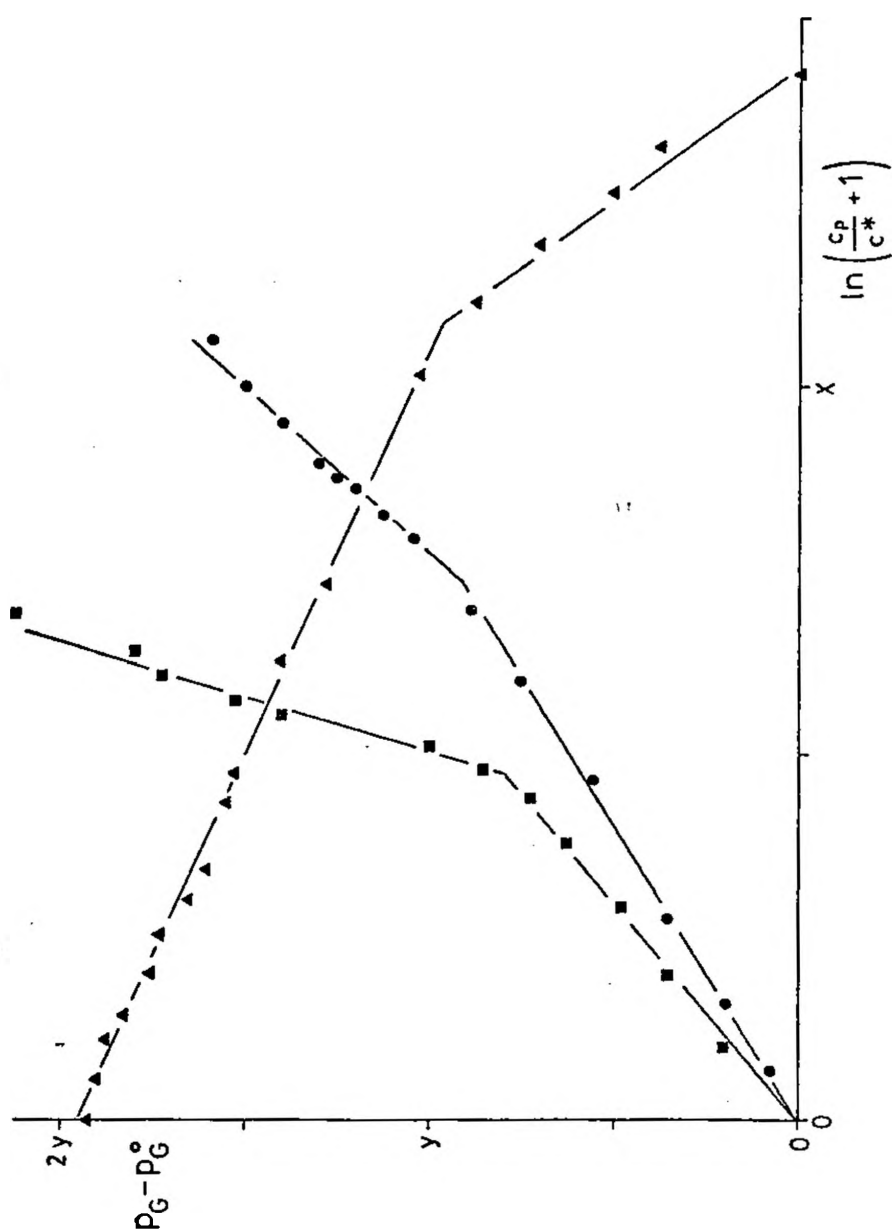


Abb.7 Doppelgeraden nach Gl.(3) für das Gemisch Wasser/Ethanol

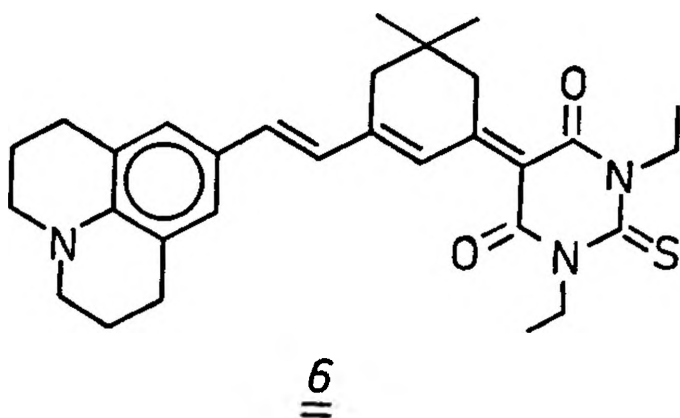
• Y; $x=2, y=1$

■ $E_T(1)$; $x=1, y=4$

▲ π_1^R ; $x=2, y=4$; Ordinate: $P_G - P_G^0 + 7.7$

tät, z.B. als $E_T(30)$ -Wert, gegen die Konzentration der polareren Komponente (1-Butanol), c_p wie in Abb.8 auf, so werden Kurven erhalten, die bei c_k durch ein Maximum verlaufen. Daraus ist zu folgern, daß diese Mischungen in bestimmten Konzentrationsbereichen polarer als ihre Komponenten sind. Das Ergebnis ist insofern unerwartet, als es der geläufigen Anschauung widerspricht, daß die Polarität eines Gemisches in den Grenzen der Polaritäten seiner Komponenten liegt.

Beide Äste der Kurve von Abb.8 ($c_p < c_k$ und $c_p > c_k$) werden mit Gl.(3) beschrieben, wie aus Abb.9 zu ersehen ist. Für $c_p < c_k$ liegt das normale Verhalten eines binären Gemisches vor (Abb.9a). Für den rechten Ast der Kurve nach Abb.8 ($c_p > c_k$) muß in Gleichung (3) c_p durch c_u , die molare Konzentration der unpolareren Komponente ersetzt werden (Abb.9b). Die als Reinsubstanz unpolarere Komponente Nitromethan wirkt also in diesem Konzentrationsbereich auf 1-Butanol wie ein polarerer Zusatz. Diese in Erscheinung tretende erhöhte Polaritätswirkung wird als virtuelle Polarität P_v definiert. (Für eine genauere Behandlung dieses Problems siehe Lit.³⁵⁾). Das Phänomen der Polaritätsüberhöhung ist keine Besonderheit bei der $E_T(30)$ -Skala. Es wird ebenso bei der χ_R -Skala⁴⁴⁾ beobachtet, deren Basis die starke positive Solvatochromie der Absorption des Merocyanins 6 darstellt, (Abb.9c,d)



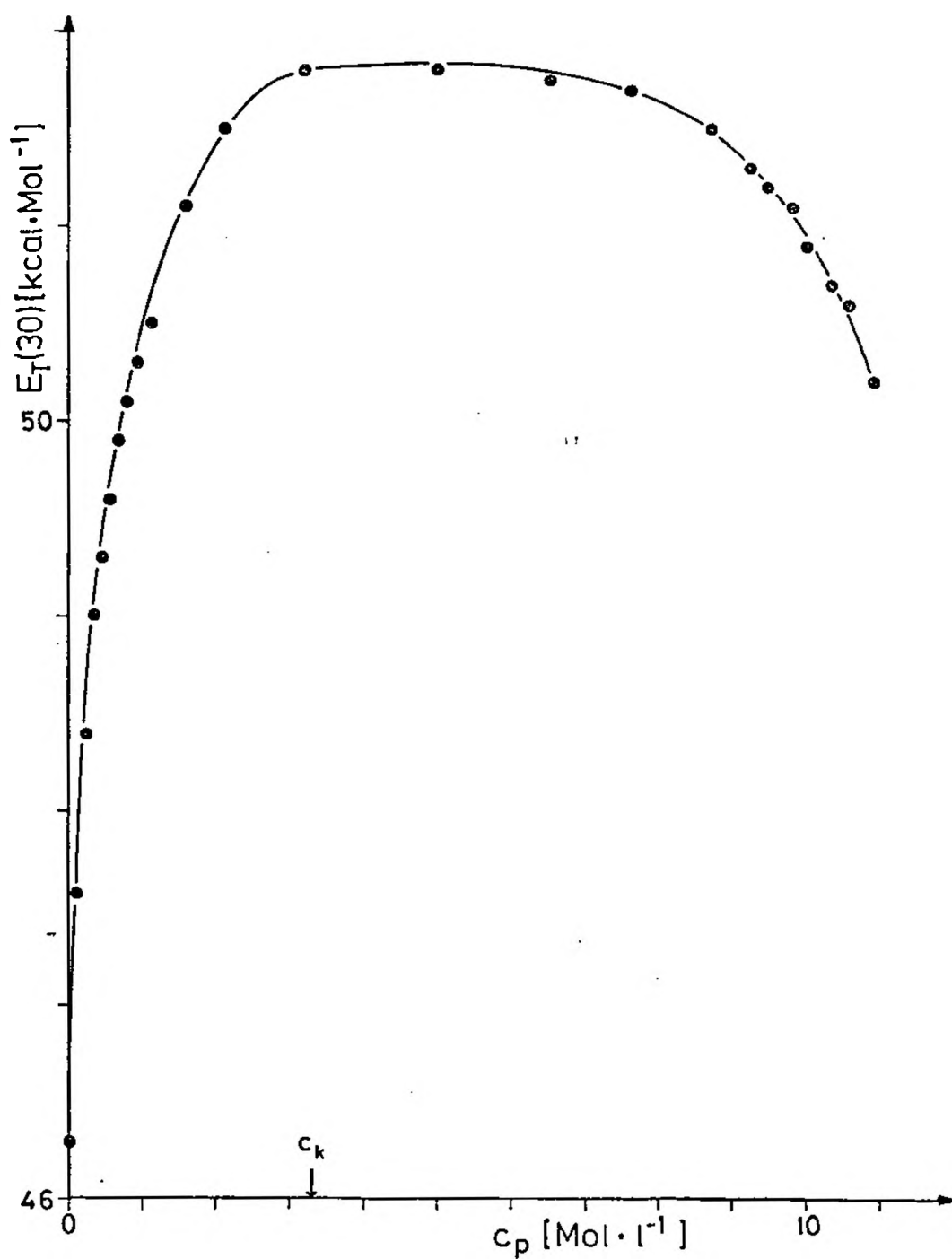


Abb.8 Polarität des Gemisches 1-Butanol-Nitromethan
als Funktion des Gehaltes an 1-Butanol (c_p)

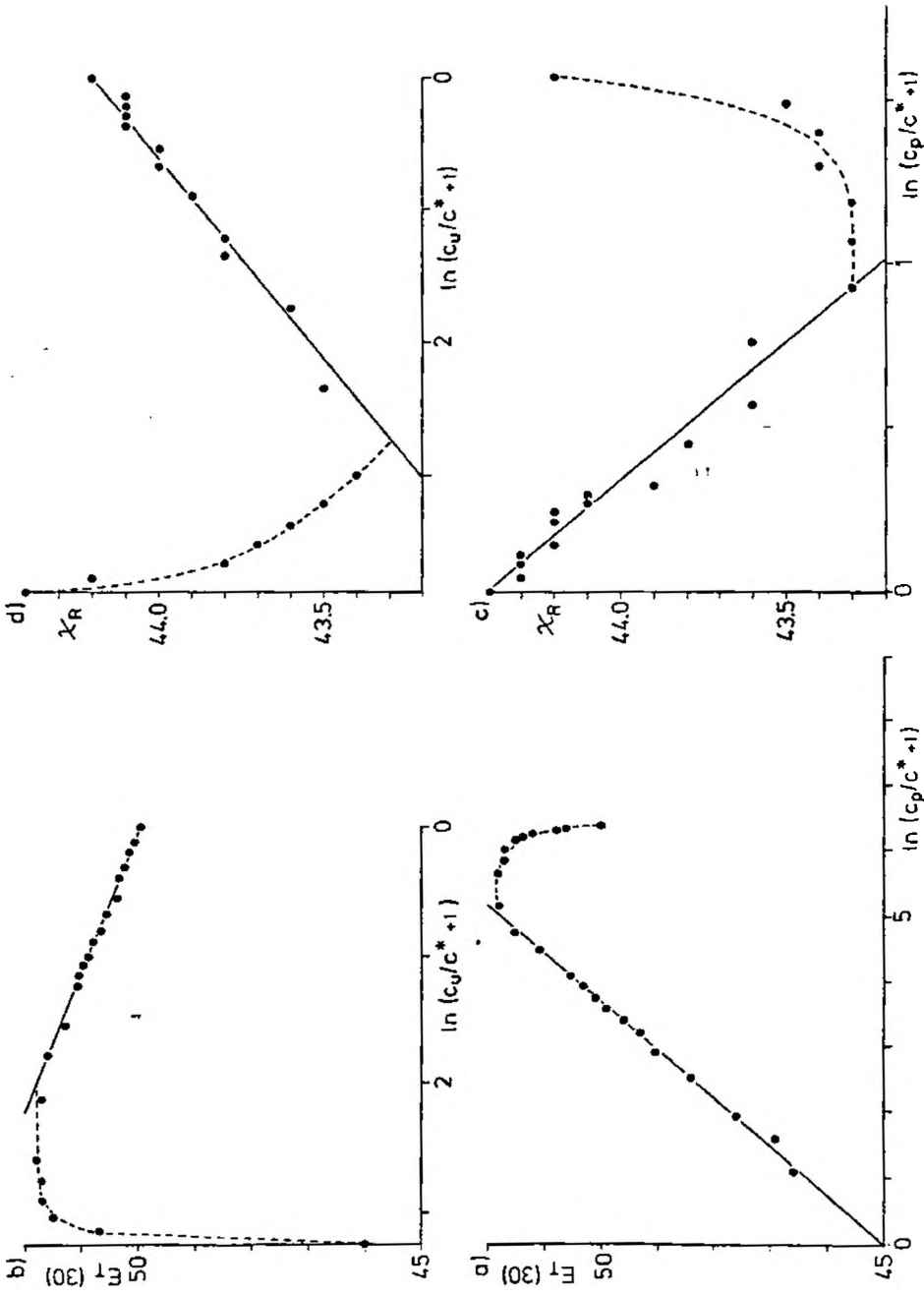
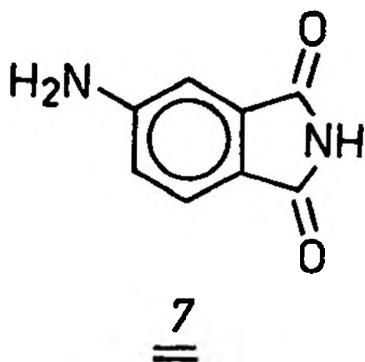


Abb.9 Zusammenhang zwischen P_G und $\ln(c_p/c^* + 1)$ bzw. $\ln(c_u/c^* + 1)$ für das Gemisch 1-Butanol-Nitromethan

und ist somit wahrscheinlich eine Eigenschaft des binären Gemisches selbst³⁵⁾. Typische Systeme mit dieser Besonderheit sind Kombinationen zwischen C_2 - bis C_4 -Alkoholen und dipolar-aprotischen Lösungsmitteln. Anhand eines Wasserstoffbrücken-Donator-Akzeptor-Modells wird das Phänomen interpretiert. Für die Praxis ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Zu klären sind schließlich die Ursachen für die in der Literatur beschriebenen^{29,44,45)} starken Abweichungen der x_R -Skala von der üblichen linearen Korrelation der Polaritätsskalen. Wie der vorangegangene Abschnitt zeigt, erfüllt diese Skala ebenfalls Gl.(3), einschließlich der Besonderheiten und sollte daher Polaritätseffekte widerspiegeln. Ihre bisherige Sonderstellung kann in ein übergreifendes Polaritätsschema eingereiht werden, wenn sie mit dem polaren Verhalten des Farbstoffs 7 verglichen wird, der eine starke Solvatochromie in der Fluoreszenz (τ -Skala) und eine schwächere in der Absorption (σ -Skala) aufweist.



Für die Deutung der Solvatochromie in Absorption und Emission müssen die bei Franck-Condon-Übergängen geltenden Gesetzmäßigkeiten beachtet werden⁴⁶⁾. Dies bedeutet, daß sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsvorgang vertikal erfolgt, also wesentlich schneller als eine Kernbewegung. Außerdem muß zwischen Ausgangs- und Endzustand von Elektronenübergängen unterschieden werden: Bei der Absorption ist der Ausgangszustand der S_0 -Grundzustand und der Endzustand der angeregte S_1 -Zustand; bei der Fluoreszenz ist es umgekehrt: S_1 ist der Ausgangszustand und S_0 der Endzustand. Wegen des Franck-Condon-Prinzips kann eine Solvatation durch Orientierung der Lösungsmittelmoleküle lediglich bei den Ausgangs-

zuständen erfolgen^{46,47)}. Bei Endzuständen ist dagegen nur eine Solvation über Polarisierungseffekte möglich. Übersichtlich wird das Lösungsmittelabhängige Verhalten eines Elektronenüberganges, wenn sich S_0 und S_1 in ihrer Polarität stark unterscheiden, da dann Solvationseffekte durch polare Lösungsmittel nur beim stärker polaren Zustand berücksichtigt werden müssen. Beim Farbstoff 5, der $E_T(30)$ -Skala, ist z.B. der S_0 -Zustand polar und der S_1 -Zustand wenig polar²⁹⁾. Die Absorption spricht daher empfindlich auf Lösungsmittel-Orientierungseffekte an. Im folgenden wird dies kurz "Orientierungspolarität" genannt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der χ_R -Skala. Beim Farbstoff 6 ist der S_0 -Zustand wenig polar, der S_1 -Zustand dagegen stark polar⁴⁵⁾. Die Skala spricht damit empfindlich auf Verschiebungspolarisationen an -im folgenden wird dieses Phänomen kurz "Verschiebungspolarität" genannt- nicht jedoch auf Orientierungsphänomene.

In früheren Arbeiten^{48,49)} ist der Brechungsindex als Maß für die Polarisierbarkeit verwendet worden. Dies ist aber nicht frei von einer gewissen Willkür, da er von der Lage der Natrium-D-Linie und der Lage und Form der Absorptionsbanden des Lösungsmittels im UV-Bereich abhängt.

Weiter gestützt wird das oben beschriebene Modell durch den Lösungsmittleinfluß auf das spektrale Verhalten des Farbstoffs 7. Bei ihm ist aufgrund seiner Löslichkeitseigenschaften mit einem wenig polaren Zustand S_0 zu rechnen und wegen der starken Solvatochromie der Fluoreszenz mit einem polaren S_1 -Zustand. Bei der Absorption (σ -Skala) muß daher ein ähnliches Verhalten wie bei Farbstoff 6, der χ_R -Skala, vorliegen. Tatsächlich findet man experimentell eine lineare Korrelation zwischen σ - und χ_R -Skala für verschiedene Lösungsmittel. Dies ist in Abb. 10 zu sehen ist. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Fluoreszenz von 7 (Σ -Skala). Der Ausgangszustand S_1 ist polar, der Endzustand S_0 unpolar. Bei der Σ -Skala sollte also eine Orientierungspolarität wie bei der $E_T(30)$ -Skala zum Tragen kommen. In Einklang mit dieser Vorstellung erhält man, wie Abb. 11 zeigt, eine lineare Beziehung zwischen der Σ - und der $E_T(30)$ -Skala.

Die χ_R -Skala nimmt damit unter den Polaritätsskalen keine Sonderstellung mehr ein. Sie stellt ein typisches Maß für die "Verschiebungspolarität" dar. Die $E_T(30)$ -Skala beinhaltet hingegen hauptsächlich Orientierungseffekte, zum Teil aber auch Effekte von Verschiebungspolarisationen, die kooperativ wirken können.

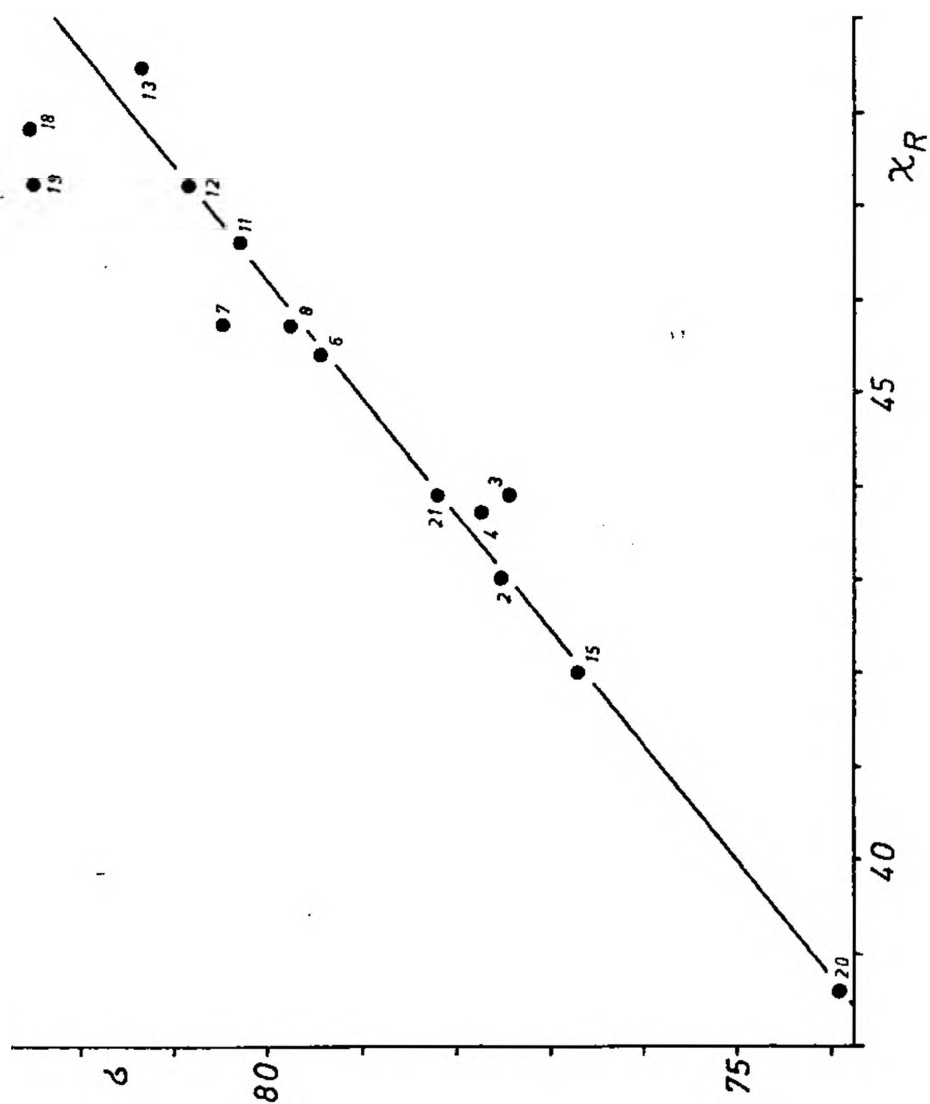


Abb.10 Lineare Beziehung zwischen der σ - und der x_R -Skala
Bezeichnung der Lösungsmittel siehe Lit.³⁶⁾

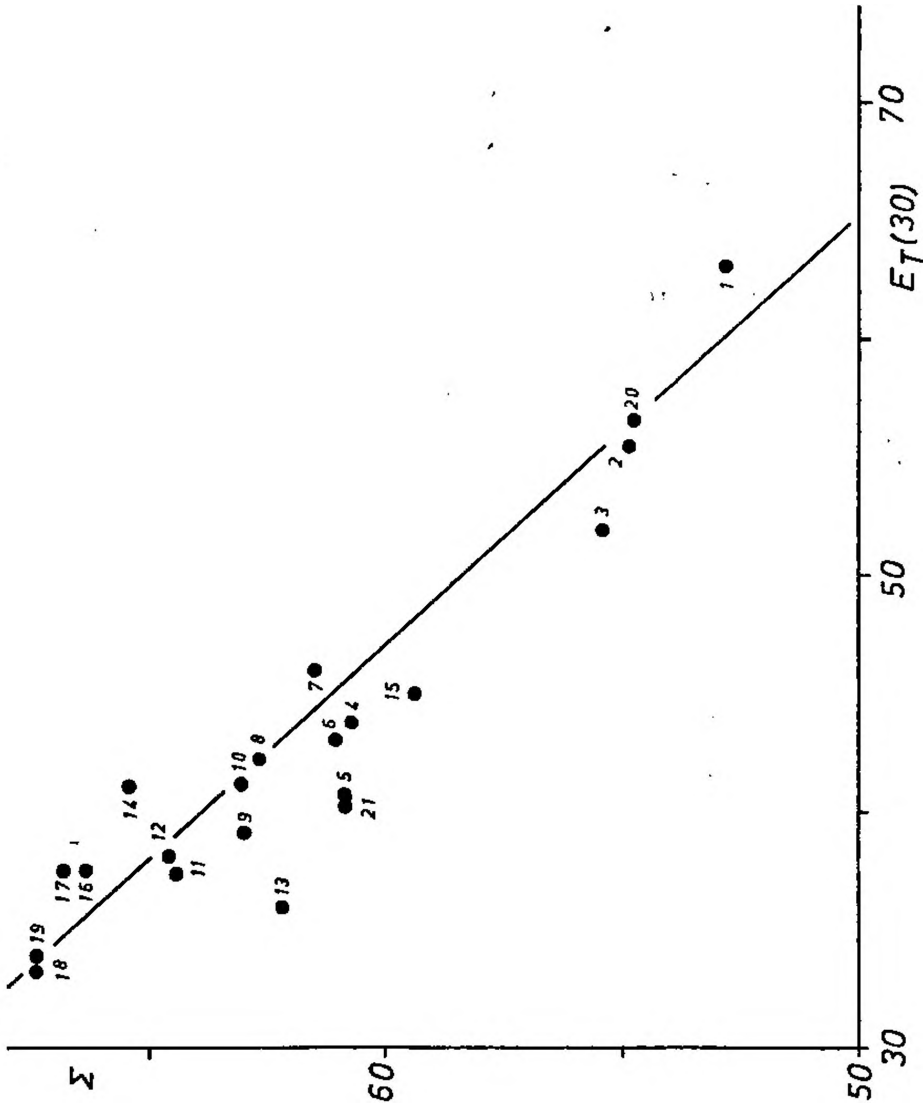


Abb.11 Lineare Beziehung zwischen der Σ - und der $E_T(30)$ -Skala

Extreme Beispiele für diese Unterscheidung sind die Lösungsmittel Wasser und Methanol einerseits und DMSO andererseits. Wasser und Methanol verhalten sich bei einer Messung der Orientierungspolarität wie verhältnismäßig polare Substanzen ($E_T(30)$ und ϵ -Skala), DMSO ist im Vergleich dazu wesentlich unpolarer. Bei Messung der Verschiebungspolarität (χ_R - und σ -Skala), sind die Verhältnisse jedoch umgekehrt: DMSO ist hier wesentlich polarer als Wasser. Bemerkenswert ist damit, daß Gleichung (3) sowohl die Polarität eines binären Gemisches in bezug auf die Orientierung seiner Moleküle, als auch im Hinblick auf deren Polarisierbarkeit beschreibt.

Die oben genannten Zusammenhänge lassen nun auch verstehen, weshalb bei Auftragung der Wellenzahlen von Absorptions- und Emissions-Spektrum einer Substanz in verschiedenen Medien i.a. keine lineare Beziehung erhalten wird⁴⁷⁾. Je nach Polarität des Grund- und des angeregten Zustandes sollte einmal die Orientierungs- und einmal die Verschiebungspolarität überwiegen. Bei den meisten Farbstoffen sind allerdings die Polaritätsunterschiede zwischen Grund- und angeregten Zuständen nicht so ausgesprochen unterschiedlich wie bei der $E_T(30)$ -, χ_R - und ϵ -Skala.

Mit der vorliegenden theoretischen Grundlage läßt sich nun ein Modell für das System im Plexiglas konzipieren, in dem Absorptions- und Emissionsspektrum gut spektral getrennt sind. Da die Polarität von Plexiglas verhältnismäßig gering ist ($\epsilon=62.6$ und daraus berechnet $E_T(30)=42.2$)- sie ist vergleichbar mit der Polarität von Aceton - sollten geeignete Farbstoffe (u.a. aus Löslichkeitsgründen) wenig polare S_0 -Zustände besitzen. Die S_1 - (bzw. S_1')-Zustände sollten für den Modifizierungsmechanismus (Abb.3) verhältnismäßig polar sein. Ein gutes Modell ist daher z.B. der Farbstoff 7. In Abb.12 ist zu sehen, daß bereits in reinem Plexiglas eine gute spektrale Trennung vorliegt ($T_z=36$). Für großflächige Kollektoren ist aus oben genannten Gründen eine noch bessere Trennung wünschenswert, die durch Zusätze zum Plexiglas zu erreichen wäre.

Wie aus dem vorher gesagten zu schließen ist, eignet sich z.B. DMSO als Zusatz nicht, da es die Absorption im Verhältnis stärker zu längeren Wellenlängen verschiebt als die Emission. Dies bewirkt netto eine Verschlechterung (oder nur geringfügige Verbesserung) der spektralen Trennung. In einem Modellversuch ist deshalb Methanol als Zusatz verwendet worden, der die Emission im Verhältnis stärker langwellig verschiebt als die Absorption. Das Ergebnis zeigt Abb.13. Mit einer Trennzahl von 98 ist damit ein System erhalten worden, das eine für die Praxis ausreichende spektrale Trennung aufweist.

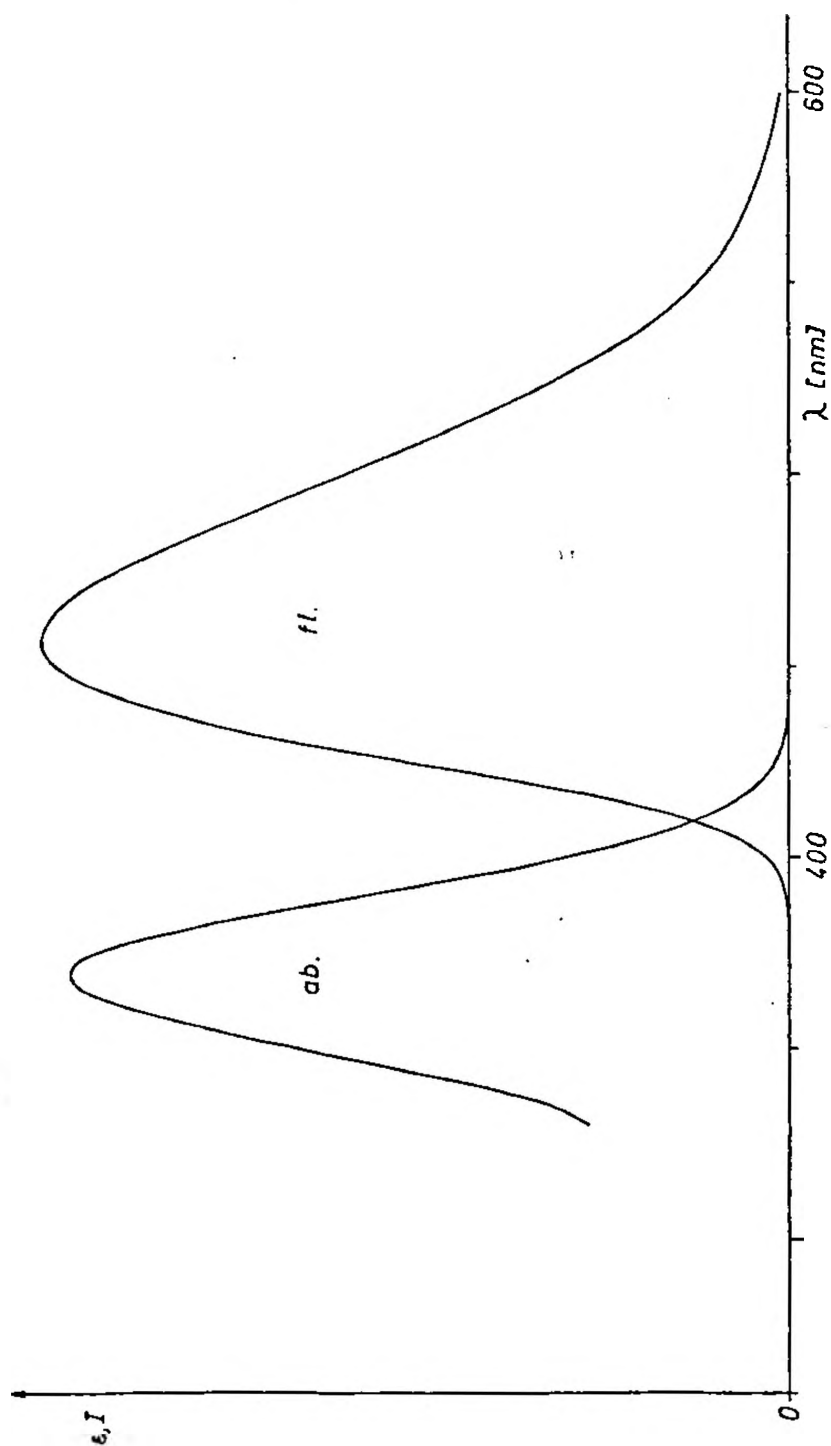


Abb.12 UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum
von 7 in Plexiglas

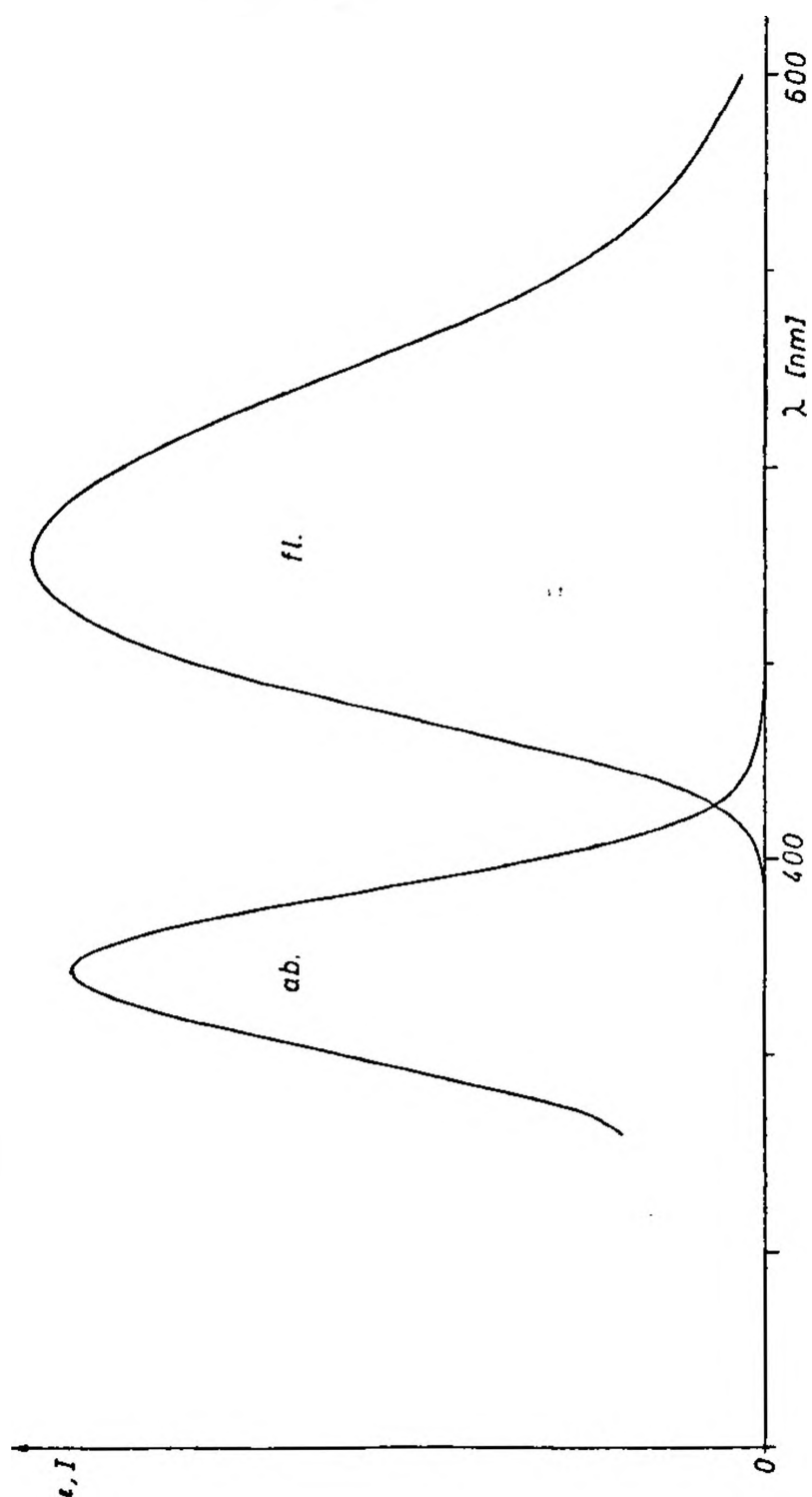


Abb.13 UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum
von 7 in Plexiglas unter Zusatz von 10% Methanol

Literaturverzeichnis:

- 1) R.Bolton: "Solar Power and Fuels", Academic Press, New York 1977. 127
- 2) Das AM1-Spektrum ist das Sonnenspektrum nach Durchgang einer Erdatmosphäre. Siehe auch: F.S.Johnson, J.Meteorol. 2, 431 (1955)
- 3) J.Fricke, W.L.Borst, Physik in unserer Zeit 12, 52 (1981)
- 4) A.Goetzberger, W.Greubel, Appl.Phys. 14, 123 (1977)
- 5) E.Yablonovitch, unveröffentlichte Ergebnisse
- 6) R.L.Garvin, Rev.Sci.Instr. 31, 1010 (1980)
- 7) H.Langhals, Nachr.Chem.Tech.Lab. 28, 713 (1980)
- 8) E.Clar: "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press, New York 1964.
- 9) P.Rys und H.Zollinger: "Leitfaden der Farbstoffchemie", 2.Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 10) H.R.Schweizer "Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte", Springer-Verlag, Berlin 1964
- 11) H.Langhals, DOS 30 16764.7 eingereicht (Publ.Liste Nr. 12)
- 12) Geigy, Fr.P. 1 580 683 aus Chem.Abstr. 73, 100057h (1970)
G.Pawlowski und M.Hanack, Synthesis 1980, 287
- 13) Dissertation G.Werner, in Vorbereitung
- 14) Dissertation A.Rademacher, in Vorbereitung
- 15) K.Peters, H.Langhals und G.Werner, Cryst.Structure Commun. eingereicht - Publ.Liste Nr. 21 -
- 16) H.Langhals, DOS 30 16765.8 eingereicht (Publ.Liste Nr. 13)
- 17) H.Langhals, unveröffentlichte Ergebnisse
- 18) D.R.Kearns, Chem.Rev. 71, 395 (1971)
- 19) C.Ouannes und T.Wilson, J.Am.Chem.Soc. 90, 6527 (1968)
- 20) H.A.Staab: "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 21) H.Langhals, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83, 730 (1979)
(Publ.Liste Nr. 8)
- 22) Th.Förster, Z.Elektrochem. 54, 42 (1950)
- 23) Chem.Abstr. 74, 128018h (1971)
- 24) C.Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- 25) S.Winstein, E.Grunwald, H.W.Jones, J.Am.Chem.Soc. 73, 2700 (1951)
- 26) K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann und F.Bohlmann, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963)
- 27) E.M.Kosower, J.Am.Chem.Soc. 80, 3253 (1958)
- 28) W.Featherstone, E.Jackson und G.Kohnstam, Proc.Chem.Soc. 1963, 175.

- 29) C.Reichardt "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim 1979
- 30) R.D.Cramer, J.Am.Chem.Soc. 102, 1849 (1980)
- 31) H.Langhals, E.Fritz und I.Mergelsberg, Chem.Ber. 113, 3662 (1980)
(Publ.Liste Nr. 11)
- 32) C.Reichardt, Angew.Chem. 91, 119 (1979)
- 33) H.Langhals, Nouv.Journ.Chim. 5, 97 (1981)
(Publ.Liste Nr. 18)
- 34) H.Langhals, Chem.Ber. im Druck - Publ.Liste Nr. 22 -
- 35) H.Langhals, Nouv.Journ.Chim. eingereicht - Publ.Liste Nr. 29 -
- 36) H.Langhals, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. eingereicht
(Publ.Liste Nr. 30)
- 37) H.Langhals, Angew.Chem. eingereicht, - Publ.Liste Nr. 16 -
- 38) H.Langhals, Z.Analyt.Chem. 305, 26 (1981) - Publ.Liste Nr. 14 -
- 39) H.Langhals, Z.Analyt.Chem. eingereicht - Publ.Liste Nr. 28 -
- 40) H.Langhals, DOS 3043897.2 eingereicht - Publ.Liste Nr. 19 -
- 41) K.Dimroth und C.Reichardt, Z.Analyt.Chem. 215, 344 (1966)
- 42) H.Langhals, DOS 3043984.0 eingereicht - Publ.Liste Nr. 20 -
- 43) M.J.Blandamer und J.Burgess, Chem.Soc.Rev. 4, 55 (1975)
- 44) L.G.S.Brooker, A.C.Craig, D.W.Heseltine, P.W.Jenkins und
L.L.Lincoln, J.Am.Chem.Soc. 87, 2443 (1965)
- 45) K.Schwetlick "Kinetische Methoden zur Untersuchung von
Reaktionsmechanismen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1971
- 46) E.Lippert, W.Lüder, F.Moll, W.Nägele, H.Boos, H.Prigge und
I.Seibold-Blankenstein, Angew.Chem. 73, 695 (1961)
- 47) E.Lippert, Z.Phys.Chem. N.F. 6, 125 (1956)
- 48) A.L.le Rosen und C.E.Reid, J.Chem.Phys. 20, 233 (1952)
- 49) E.Lippert und F.Moll, Zeitschr.Elektrochem. 58, 718 (1954)